

## CATALYST OF OLEFIN LOW POLYMERIZATION REACTION AND LOW POLYMERIZATION OF OLEFIN USING THE SAME

**Publication number:** JP8325318

**Publication date:** 1996-12-10

**Inventor:** OGURI MOTOHIRO; AOYAMA TAKAMITSU; MIMURA HIDEYUKI; KOIE YASUYUKI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

- **international:** C08F4/69; C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00;  
C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/00

- **European:**

**Application number:** JP19950135137 19950601

**Priority number(s):** JP19950135137 19950601

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP8325318

**PURPOSE:** To obtain the subject catalyst comprising a chromium compound, a pyrrole-containing compound, an alkyl metal compound and a specific Lewis acid, capable of carrying out low polymerization reaction in extremely high activity. **CONSTITUTION:** This catalyst for low polymerization for an olefin comprises (A) a chromium compound, (B) a pyrrole-containing compound, (C) an alkyl metal compound and (D) a Lewis acid of the formula  $M(Ar)_1$  ((I) is 2-4; M is an element of the group IIB, IIIB or IV B of the periodic table; Ar is an aryl) such as tris(pentafluorophenyl)boron. Preferably the component A is a compound of the formula  $CrAmBn$  (m is 1-6; n is 0-4; A is a 1-20C alkyl, alkoxy, carboxyl, &beta;-diketonate, etc.; B is a nitrogen-containing compound, a phosphorus-containing compound, an arsine-containing compound, etc.), the component C is a compound of the formula  $M'RpXq$  (p is  $0 < p \leq 3$ ; q is  $0 \leq q \leq 3$  and  $p+q \leq 3$ ; M' is lithium, magnesium, zinc, etc.; R is a 1-10C alkyl; X is H, an alkoxy, aryl, etc.). The catalyst contains preferably (E) a halide.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325318

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 F 4/69  
10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

F I

C 08 F 4/69  
10/00

技術表示箇所

M F G

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全10頁)

(21)出願番号

特願平7-135137

(22)出願日

平成7年(1995)6月1日

(71)出願人 000003300

東ソ一株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6-7-8

(72)発明者 青山 隆充

三重県四日市市羽津乙129

(72)発明者 三村 英之

三重県四日市市羽津乙129

(72)発明者 鯉江 泰之

三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54)【発明の名称】 オレフィン低重合反応用触媒及びそれを用いたオレフィンの低重合反応方法

(57)【要約】

【目的】 オレフィンの低重合反応、特にエチレンからLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し得る工業的に有利な触媒系を提供する。

【構成】 クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物および下記一般式M(Ar)<sub>1</sub>

(式中、1は2~4の整数である。Mは周期律表第IIB、IIIBまたはIVB族の元素であり、Arはアリール基からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示されるルイス酸からなるオレフィン低重合反応用触媒及びそれを用いたオレフィン低重合反応方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び下記一般式(1)



(式中、1は2~4の整数である。Mは周期律表第IIB、IIB又はIVB族の元素であり、Arはアリール基からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示されるルイス酸からなるオレフィン低重合反応用触媒。

【請求項2】 ルイス酸がトリス(ペントフルオロフェニル)ボロンであることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン低重合反応用触媒。

【請求項3】 クロム化合物が下記一般式(2)



(式中、mは1~6の整数であり、nは0~4の整数である。Aは炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、硝酸基、硫酸基並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のオレフィン低重合用触媒。

【請求項4】 アルキル金属化合物が下記一般式(3)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1~3である。M'はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のオレフィン低重合用触媒。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のオレフィン低重合反応用触媒にさらにハロゲン化物が含まれることを特徴とするオレフィン低重合反応用触媒。

【請求項6】 ハロゲン化物が下記一般式(4)



(式中、kは0~4の整数である。R'は炭素数1~20のアルキル基、又は周期律表第IIB、IVB若しくはVB族の元素を表し、X'はハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項5に記載のオレフィン低重合反応用触媒。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載されたオレフィン低重合反応用触媒の存在下で、オレフィンを低重合することを特徴とするオレフィンの低重合反応方法。

2

【請求項8】 オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする請求項7に記載のオレフィンの低重合反応方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及びルイス酸からなるオレフィン低重合反応用触媒、及びこれを用いたオレフィンの低重合反応方法に関する。さらに詳しくは、特にエチレンから線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造しうるエチレンの低重合反応用触媒、及びこれを用いたエチレンの低重合反応方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレン等のオレフィンを低重合して1-ヘキセンを製造する反応において、クロム触媒を用いることは公知である。例えば、米国特許第3347840号明細書及び特開昭62-265237号公報には、クロム化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドからなる触媒系が開示されている。また、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル及びハライドからなる触媒系が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、米国特許第3347840号明細書及び特開昭62-265237号公報に記載の方法では、一定の物性を有するポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドを再現性よく合成することが難しい、保存安定性に乏しい等、触媒の再現性の点で問題があった。また低重合反応終了時に廃クロム触媒の処理を必要とするが、主触媒金属であるクロムは構造によっては極めて毒性が強い化合物を作る。それ故、安全性の面から、クロム金属の使用量をできるだけ少なくする必要があるが、前記記載の方法では触媒活性が十分でなく、クロム金属を大量に用いなければならぬという問題もあった。

【0004】 また、特開平6-239920号公報に記載の方法は、不安定なポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドを用いない点で優れており、触媒活性もかなり改善されてはいるが、工業的な製造方法としてはまだ十分なものではなかった。

【0005】 本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はオレフィンの低重合反応、特にエチレンからLLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し得る工業的に有利な触媒系を提供することにある。また、上記オレフィン低重合反応用触媒を用いて行うオレフィンの低重合反応方法に関する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課

題を解決するため銳意検討を行った。その結果、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び特定のルイス酸からなる触媒を用いてオレフィンの低重合反応を行うと非常に高い活性で低重合反応が進行することを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及び下記一般式(1)

M(Ar)<sub>1</sub> (1)

(式中、1は2~4の整数である。Mは周期律表第IIB、IIB又はIVB族の元素であり、Arはアリール基からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示されるルイス酸からなるオレフィン低重合用触媒、及びこの触媒の存在下にオレフィンを低重合する方法に関する。

【0008】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0009】本発明において使用されるルイス酸は、下記一般式(1)

M(Ar)<sub>1</sub> (1)

(式中、1は2~4の整数である。Mは周期律表第IIB、IIB又はIVB族の元素を表し、Arはアリール基からなる群より選ばれる1種以上を表す)で示される。

【0010】アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。

【0011】上記一般式(1)で示されるルイス酸としては、トリス(2-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(2, 4-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2, 5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ゲルマニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)スズ、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボロン、トリフェニルボロン、ジフェニル亜鉛、トリフェニルアルミニウム、テトラフェニルゲルマニウム、テトラフェニルスズ等が挙げられる。

【0012】これらのうち入手の容易さ及び活性の面からトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが好ましく用いられる。これらのルイス酸は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0013】ルイス酸の使用量は、低重合反応活性向上させるため、クロム化合物1モルに対して1~2, 000当量であり、好ましくは2~1, 500当量、より

好ましくは10~1, 000当量である。ルイス酸の使用量がクロム化合物1モルに対して2, 000当量を越える場合には触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。

【0014】本発明で使用されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(2)

C<sub>m</sub>R<sub>n</sub>B<sub>1</sub> (2)

(式中、mは1~6の整数であり、nは0~4の整数である。Aは炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、硝酸基、硫酸基並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0015】炭素数1~20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数1~20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブロキシ基等が挙げられる。炭素数1~20のカルボキシル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ-2-エチルヘキサノエート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、ベンゾエート基、又はナフテノエート基等が挙げられる。炭素数1~20のβ-ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオネート基、ベンゾイルアセトナート基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0016】窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ビリジン、アミド又はニトリル等が挙げられる。リン含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスфин、ホスファイト又はホスфинオキシド等が挙げられ、酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等が挙げられる。硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルファン、チオフエン又はスルフィド等が挙げられる。

【0017】上記一般式(2)で表されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロ

ム（I I）ジメチル、クロム（I I I）トリメチル、クロム（I V）テトラメチル、クロム（I I I）トリス（ $\eta$ -アリル）、二クロム（I I）テトラキス（ $\eta$ -アリル）、クロム（I V）テトラキス（トリメチルシリルメチル）、クロム（I V）テトラエトキシド、クロム（I V）テトラキス（iso-プロポキシド）、クロム（I V）テトラキス（tert-ブトキシド）、クロム（I I）ビス（アセテート）、クロム（I I I）トリス（アセテート）、クロム（I I）ビス（プロピオネート）、クロム（I I I）トリス（プロピオネート）、クロム（I I I）トリス（ブチレート）、クロム（I I）ビス（2-エチルヘキサノエート）、クロム（I I I）トリス（2-エチルヘキサノエート）、クロム（I I I）トリス（オキシ-2-エチルヘキサノエート）、クロム（I I I）トリス（ジクロロエチルヘキサノエート）、クロム（I I I）トリス（ネオペンタノエート）、クロム（I I）ビス（ナフテノエート）、クロム（I I I）トリス（ナフテノエート）、クロム（I I）オキザレート、クロム（I I）ビス（アセチルアセトナート）、クロム（I I I）トリス（アセチルアセトナート）、クロム（I I I）トリス（トリフルオロアセチルアセトナート）、クロム（I I I）トリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナート）、クロム（I I I）トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオネート）、クロム（I I I）トリス（ベンゾイルアセトナート）、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム等が挙げられる。

【0018】さらに、トリクロロトリアニリンクロム（I I I）、ジクロロビス（ピリジン）クロム（I I）、ジクロロビス（4-エチルピリジン）クロム（I I）、トリクロロトリピリジンクロム（I I I）、トリクロロトリス（4-イソプロビルピリジン）クロム（I I I）、トリクロロトリス（4-エチルピリジン）クロム（I I I）、トリクロロトリ（4-フェニルピリジン）クロム（I I I）、トリクロロ（1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン）クロム（I I I）、ジクロロジニトロシリビス（4-エチルピリジン）クロム（I I）、ジクロロジニトロシリビス（トリフェニルホスфинオキシド）クロム（I I）、ジクロロビス（トリフェニルホスфинオキシド）クロム（I I）、トリクロロトリス（トリフェニルホスфин）クロム（I I I）、トリクロロ【ビス（2-ジエチルホスフィノエチル）-エチルホスфин】クロム（I I I）、トリクロロ【ビス（2-ジエチルホスフィノエチル）-エチルホスфин】クロム（I I I）、

チル）-n-プロピルホスфин】クロム（I I I）、トリクロロ【ビス（2-ジエチルホスフィノエチル）-シクロヘキシルホスфин】クロム（I I I）、トリクロロ【1, 1, 1-トリス（ジエチルホスフィノメチル）エタン】クロム（I I I）、トリクロロ【トリス（2-ジエチルホスフィノエチル）ホスфин】クロム（I I I）、トリクロロビス（トリプチルホスфин）クロム（I I I）ダイマー、トリクロロトリス（ブチルアセテート）クロム（I I I）、トリクロロトリス（エチルアセテート）クロム（I I I）、トリクロロトリス（テトラヒドロフラン）クロム（I I I）、トリクロロトリス（ジオキサン）クロム（I I I）、トリクロロトリス（iso-プロパノール）クロム（I I I）、トリクロロトリス（2-エチルヘキサノール）クロム（I I I）等が挙げられる。

【0019】これらのうち活性の面からクロム（I I I）トリス（2-エチルヘキサノエート）が好ましく用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0020】本発明において使用されるピロール含有化合物は、ピロール環構造を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、特に限定するものではないが、例えば、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2, 4-ジメチル-3-エチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2-アセチルピロール、3-アセチル-2, 4-ジメチルピロール、ピロール-2-カルボン酸、ピロール-2-カルボキサルデヒド、エチル-2, 4-ジメチル-5-(エトキシカルボニル)-3-ピロール-ブロピオネート、エチル-3, 5-ジメチル-2-ピロールカルボキシレート、テトラヒドロインドール等のピロール、リチウムピロリド、ナトリウムピロリド、カリウムピロリド、セシウムピロリド、ジエチルアルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ジイソブチルアルミニウムピロリド、ナトリウム-2, 5-ジメチルピロリド、カリウム-2, 5-ジメチルピロリド、セシウム-2, 5-ジメチルピロリド、ジエチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド、エチルアルミニウムビス（2, 5-ジメチルピロリド）、アルミニウムトリス（2, 5-ジメチルピロリド）、ジイソブチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド等の金属ピロリドが挙げられる。これらのうち活性の面からピロール又は2, 5-ジメチルピロールが好ましく用いられる。また、前記ピロール含有化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0021】ピロール含有化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して1~100当量であり、好ましくは2~50当量、より好ましくは3~15当量である。ピ

ロール含有化合物の使用量がクロム化合物1モルに対して1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られず、多量のポリマーを副生する。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して100当量を越える場合には触媒活性が低下する傾向にあり経済的に好ましくない。

【0022】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(3)



(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ であり、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は $1 \sim 3$ である。 $M'$ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムである。 $R$ は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、 $X$ は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が挙げられる。

【0023】炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基又はオクチル基等が挙げられる。

【0024】アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素等が挙げられる。

【0025】なお、上記一般式(3)において、 $M'$ がA1で、 $p$ と $q$ がそれぞれ1.5のとき、 $A_1 R_{1.5} X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $A_1 R_3 X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0026】上記一般式(3)で示されるアルキル金属化合物としては、例えばn-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリドが挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び活性の面からトリメチルアルミニウムやトリ

エチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0027】アルキル金属化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して0.1~10,000当量であり、好ましくは3~3,000当量、より好ましくは10~1,000当量である。

【0028】本発明のオレフィンの低重合反応用触媒は、前記のクロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及びルイス酸を原料として、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、低重合反応原料であるオレフィンの存在下にクロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及びルイス酸を接触させて触媒を調製し、接触と同時に低重合反応を開始する方法、又はクロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及びルイス酸を前もって接触させて触媒を調製した後、オレフィンと接触させて低重合反応を行う方法が採られる。

【0029】これらのうち触媒活性の面から特に前者が好ましく、具体的には(1)クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物、ルイス酸及びオレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物及びルイス酸を含む溶液にクロム化合物、ピロール含有化合物及びオレフィンを導入する、

(3)クロム化合物、ピロール含有化合物を含む溶液にアルキル金属化合物、ルイス酸及びオレフィンを導入する、(4)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物、ピロール含有化合物、ルイス酸及びオレフィンを導入する、(5)クロム化合物、ピロール含有化合物及びルイス酸を含む溶液にアルキル金属化合物及びオレフィンを導入する、といった方法により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0030】この触媒系を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル~10ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~5ミリモルの濃度で使用される。またここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂環式炭化水素、及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素が挙げられる。また反応原料のオレフィンそのもの、又は反応生成物、例えば、1-ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等を溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族

炭化水素は、触媒系の活性を阻害することからあまり好ましくないが、低重合反応に差し支えない程度に含まれていてもよい。

【0031】また、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及びルイス酸を接触させる際の温度は-100~250℃、好ましくは0~200℃である。触媒系の調製時間は特に制限されず、0分~24時間、好ましくは0分~2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0032】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及びルイス酸からなる触媒系に、更に一般式R'X'<sub>k</sub>で示されるハロゲン化物を添加し、低重合反応用触媒として供される。ハロゲン化物の共存により触媒活性の向上やポリマーの副生を抑制する等の効果が認められる。

【0033】本発明において使用されるハロゲン化物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(4)



(式中、kは0~4の整数である。R'は炭素数1~2のアルキル基、又は周期律表第I I I B、I V B若しくはV B族の元素を表し、X'はハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す。)

ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等が挙げられる。

【0034】一般式(4)のハロゲン化物としては、例えば、n-ブチルクロリド、n-ブチルプロミド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルプロミド、ボロントリクロリド、ボロントリプロミド、アルミニウムトリクロリド、アルミニウムトリプロミド、シリコンテトラクロリド、チンジクロリド、チンテトラクロリド、ゲルマニウムテトラクロリド、アンチモンベンタクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリドが挙げられる。これらのうち取扱い易さの面からゲルマニウムテトラクロライドやチンテトラクロリドが好ましく用いられる。これらのハロゲン化物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0035】ハロゲン化物の添加時期は、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物及びルイス酸からなる触媒の調製時に添加してもよいし、また低重合反応系に直接添加してもよい。またこのハロゲン化物の使用量は、クロム化合物1モルに対して1~2, 000当量であり、好ましくは2~1, 500当量、より

好ましくは10~1, 000当量である。

【0036】このようにして調製された触媒系を用いてオレフィンの低重合反応を行なう。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、低重合反応液1リットルあたり、クロム化合物が0. 001マイクロモル~10ミリモル、好ましくは0. 01マイクロモル~5ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0037】本発明において用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のα-オレフィン類、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の内部オレフィン類、イソブチレン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン等の分岐オレフィン類、1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン等のジオレフィン類等が挙げられる。これらのうちα-オレフィン類が好適であり、特にエチレンを低重合した場合、高活性で1-ヘキセンを得ることができる。

【0038】本発明における低重合反応の温度は、-100~250℃であるが、好ましくは0~200℃である。反応圧力は、絶対圧で0~300kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0~150kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、10分~6時間である。また、オレフィンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるオレフィンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、低重合反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、オレフィンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0039】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。低重合反応終了後、未反応エチレンが分離され、次いで反応液に例えれば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した灰クロム触媒は公知の脱灰処理方法、例えば、水又はアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成したオレフィンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリマーは、反応液出口で公知の遠心分離法や生成オレフィンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0040】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

い。

### 実施例1

温度計、触媒フィード管および攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.185mol/1のトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.2ml、12.2mmol/1のトリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン/オクタン(エクソン社製炭化水素、商品名Isopar-E)溶液1.6.4mlと乾燥したシクロヘキサン80mlを反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に7.3mmol/1のクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2.7mlおよび20.0mmol/1の2,5-ジメチルピロール/シクロヘキサン溶液3.0mlを仕込んだ。

【0041】反応容器を80°Cに加熱し、攪拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレン\*

\*を導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で15分反応を行なった。15分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0042】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100°C)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

### 【0043】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
<b>触媒系</b>					
Cr化合物	Cr(2-EH) 3	Cr(2-EH) 3	Cr(2-EH) 3	Cr(2-EH) 3	Cr(2-EH) 3
μmol	20.0	4.0	0.4	0.4	0.4
ビロール含有化合物	2,5-DMP	2,5-DMP	2,5-DMP	2,5-DMP	2,5-DMP
μmol	60.0	12.0	1.2	4.0	4.0
金属アルキル化合物	Et3Al	Et3Al	Et3Al	Et3Al	Et3Al
mmol	0.60	0.12	0.12	0.12	0.12
ルイス酸	B(C6F5) 3	B(C6F5) 3	B(C6F5) 3	B(C6F5) 3	B(C6F5) 3
μmol	200.0	80.0	8.0	8.0	20.0
ハロゲン化物	-	-	-	-	-
μmol	-	-	-	-	-
<b>反応条件</b>					
反応温度	°C	80	80	80	80
エチレン圧	kg/cm <sup>2</sup>	40	40	40	40
反応圧力	kg/cm <sup>2</sup>	40	40	40	40
反応時間	分	15	10	30	30
<b>結果</b>					
触媒活性	kg-1-h-1-ヘキセン/g-Cr・時間	78.7	736	387	362
					737
液体	wt%	93.6	74.8	91.3	99.1
固体(P.E.)	wt%	6.4	25.2	8.7	0.9
液体中の	wt%				1.0
生成物分布	C4	0.3	0.4	2.0	1.7
	C6	80.7	77.7	71.1	70.9
	C8	0.5	1.4	1.8	1.6
	C10	15.4	14.8	19.9	20.9
	C12+	3.1	5.7	5.3	4.9
C6錠状度	wt%	91.1	93.4	91.8	91.6
					93.1

(注) Cr(2-EH) 3: クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、Cr(acac)<sub>3</sub>: クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、2,5-DMP: 2,5-ジメチルピロール、IBAO: イソブチルアルミニキサン、C4: プテン、C6: ヘキセン、C8: オクテン、C10: デセン、C12+: ドデセン以上の高級オレフィン、P.E.: ポリエチレン、C6錠状度=(1-ヘキセン/全ヘキセン)×100

### 【0044】実施例2

温度計、触媒フィード管および攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.185mol/1のトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液0.65ml、12.2mmol/1のトリス(ペ

ンタフルオロフェニル)ボロン/オクタン溶液6.6mlと乾燥したシクロヘキサン9.5mlを反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に7.3mmol/1のクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液0.55mlおよび20.0mmol/1の2,5-ジメチル

13

ピロール／シクロヘキサン溶液 0. 60 m l を仕込んだ。

【0045】反応容器を 80 ℃に加熱し、攪拌速度を 1, 000 r p m に調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を 40 k g / c m<sup>2</sup> となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で 10 分反応を行なった。10 分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0046】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥 (1 mmHg, 100 ℃) してその重量を測定した。結果を表1にあわせて示す。

#### 【0047】実施例3

温度計、触媒フィード管および攪拌装置を備えた内容積 300 m l のステンレス製耐圧反応容器を 90 ℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0. 185 m o l / 1 のトリエチルアルミニウム／シクロヘキサン溶液 0. 65 m l 、1. 2. 2 m m o l / 1 のトリス(ペニタフルオロフェニル)ボロン／オクタン溶液 0. 66 m l と乾燥したシクロヘキサン 100 m l を反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に 6. 5. 8 μm o l / 1 のクロム (III) トリス(2-エチルヘキサノエート)／シクロヘキサン溶液 6. 1 m l および 0. 197 m m o l / 1 の 2, 5-ジメチルピロール／シクロヘキサン溶液 6. 1 m l を仕込んだ。

【0048】反応容器を 80 ℃に加熱し、攪拌速度を 1, 000 r p m に調整後、触媒フィード管にエチレン

14

を導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を 40 k g / c m<sup>2</sup> となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で 30 分反応を行なった。30 分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0049】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥 (1 mmHg, 100 ℃) してその重量を測定した。結果を表1にあわせて示す。

#### 【0050】実施例4

0. 666 m m o l / 1 の 2, 5-ジメチルピロール／シクロヘキサン溶液を 6. 0 m l 用いたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表1にあわせて示す。

#### 【0051】実施例5

0. 666 m m o l / 1 の 2, 5-ジメチルピロール／シクロヘキサン溶液を 6. 0 m l 、さらに 1. 2. 2 m m o l / 1 のトリス(ペニタフルオロフェニル)ボロン／オクタン溶液を 1. 6 m l 用いたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表1にあわせて示す。

#### 【0052】実施例6

0. 187 m m o l / 1 の 2, 5-ジメチルピロール／シクロヘキサン溶液を 1. 1 m l 用い、さらに反応温度を 40 ℃、反応圧力を 5 k g / c m<sup>2</sup> にしたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

#### 【0053】

【表2】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1
<b>触媒系</b>					
Cr化合物 μmol	Cr(2-EH)3 20.0	Cr(2-EH)3 0.4	Cr(2-EH)3 0.4	Cr(2-EH)3 0.4	Cr(2-EH)3 20.0
ビロール化合物 μmol	2,5-DMP 200.0	2,5-DMP 4.0	2,5-DMP 4.0	2,5-DMP 4.0	2,5-DMP 60.0
金属アルキル化合物 mmol	Et3Al 0.60	Et3Al 0.60	Et3Al 0.60	Et3Al 0.30	Et3Al 0.60
リイス酸 μmol	B(C6F5)3 200.0	B(C6F5)3 8.0	B(C6F5)3 8.0	B(C6F5)3 200.0	-
ハロゲン化物 μmol	-	-	-	-	-
<b>反応条件</b>					
反応温度 ℃	40	80	120	120	80
エチレン圧 kg/cm <sup>2</sup>	5	40	40	40	40
反応圧力 kg/cm <sup>2</sup>	5	40	40	40	40
反応時間 分	30	30	20	30	30
<b>結果</b>					
触媒活性 kg-1-h-1-ヘキサン/g-Cr・時間	12.4	203	254	3.430	8.4
液体 wt%	94.3	99.7	98.5	92.4	99.4
固体(P.E.) wt%	5.7	0.3	1.5	7.6	0.6
液体中の wt%					
生成物分布 C4	0.3	3.0	1.7	0.1	26.8
C6	53.4	69.4	79.4	92.8	51.0
C8	0.5	2.0	2.9	0.2	2.9
C10	33.3	21.7	11.4	6.1	15.4
C12+	12.5	3.9	4.5	0.8	3.9
C6構成度 wt%	90.9	92.7	91.6	95.5	85.6

## 【0054】実施例7

温度計、触媒フィード管および搅拌装置を備えた内容積300m1のステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.930mol/1のトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液0.65m1、7.17mmol/1のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン/オクタン溶液1.1m1と乾燥したシクロヘキサン100m1を反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に0.177mmol/1のクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2.3m1および4.10mmol/1の2,5-ジメチルピロール/シクロヘキサン溶液1.0m1を仕込んだ。

【0055】反応容器を80℃に加熱し、搅拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0056】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧し

た。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100℃)してその重量を測定した。結果を表2にあわせて示す。

## 【0057】実施例8

反応温度を120℃に、さらに反応時間を20分にしたこと以外、実施例7と同様にして反応を行なった。結果を表2にあわせて示す。

## 【0058】実施例9

0.93mol/1のトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液を0.32m1、0.036mol/1のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン/オクタン溶液を5.6m1、さらに反応温度を120℃にしたこと以外、実施例7と同様にして反応を行なった。結果を表2にあわせて示す。

## 【0059】比較例1

実施例1において、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンを添加せず、さらに反応時間を30分にしたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表2にあわせて示すが、触媒活性は低かった。

## 【0060】実施例10

実施例7において、4.4mmol/1のゲルマニウムテトラクロリド/シクロヘキサン溶液0.91m1を反応容器胴側に添加したこと以外、実施例7と同様にして

反応を行った。結果を表3に示す。

## 【0061】

【表3】

	実施例10	実施例11
<b>触媒系</b>		
Cr化合物	Cr(2-EH)3	Cr(2-EH)3
μmol	0.4	0.4
ビロール含有化合物	2,5-DMP	2,5-DMP
μmol	4.0	4.0
金属アルキル化合物	Et3Al	Et3Al
mmol	0.60	0.60
リウス酸	B(C6F5)3	B(C6F5)3
μmol	8.0	8.0
ハロゲン化物	GeCl4	GeCl4
μmol	4.0	40.0

	実施例10	実施例11
反応条件		
反応温度	℃	80
エチレン圧	kg/cm <sup>2</sup>	40
反応圧力	kg/cm <sup>2</sup>	40
反応時間	分	30
		20

	実施例10	実施例11
<b>結果</b>		
触媒活性	kg-1-ヘキセン/g-Cr・時間	
	198	331
液体	wt%	99.9
固体(PE)	wt%	0.1
液体中の	wt%	<0.1
生成物分布	C4	1.8
	C6	69.5
	C8	1.5
	C10	22.7
	C12+	4.4
C6線状度	wt%	92.4
		30

## 【0062】実施例11

実施例7において、4.4mmol/1ゲルマニウムテトラクロリド/シクロヘキサン溶液0.91mlを反応容器胴側に添加したこと以外、実施例7と同様にして反応を行なった。結果を表3にあわせて示す。

## 【0063】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物および特定のルイス酸からなる触媒を用いてオレフィンの低重合反応を行うと非常に高い活性で低重合反応を行うことができる。特に原料オレフィンとしてエチレンを用いる場合にはLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造することができる。